# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-230557

(72)Inventor: MATSUMOTO KAZUHIKO

ISHIKAWA SHUNICHI

(43) Date of publication of application: 05.09.1997

(21)Application number : 08-338723	(71	)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
	HO4N	1/46
	HO4N	1/60
	G03C	8/08
	G03C	8/40
(51)Int.CI.	GO3C	8/40

(30)Priority

(22)Date of filing:

Priority number: 07331512 Priority date: 20.12.1995 Priority country: JP

18.12.1996

#### (54) IMAGE FORMING METHOD

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color print having high chromaticity by using a photographic photosensitive material which may be processed by a simple processing method.

SOLUTION: The photosensitive material having three kinds of photosensitive layers varying in photosensitive wavelength regions and the hues when a non-diffusible color material capable of releasing diffusive dye remain on the photosensitive material after the following image forming process from each other on a base is heated by applying a small volume of water to the photosensitive material or the dye fixing material in the presence of a base or base precursor after imagewise exposure or simultaneously with the imagewise exposure to form the color images of at least three colors on the photosensitive material. The image information on the photosensitive material is thereafter read in the region where the spectral absorption of all the color materials incorporated into the photosensitive material is minimized or made minimal. The information is read in the wavelength region where the absorption of the color materials incorporated into the respective photosensitive layers is possible. The unnecessary information superposed on the information of the respective color materials is removed from such information, by which the color image information of the color materials of the respective photosensitive layers is reproduced.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平9-230557

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl.6		識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所
G03C	8/40	503		G 0 3 C	8/40	503		,
		507				507		
	8/08	505			8/08	505		•
H 0 4 N	1/60			H 0 4 N	1/40		D	•.
	1/46				1/46		Z	
				審査請求	未請求	請求項の数5	OL	(全 23 頁)
(21)出願番号	<del>}</del>	特願平8-338723		(71)出顧人	0000052	201		•
(22)出顧日		平成8年(1996)12)	月18日			スペート はまた		<u>t</u>
44.15				(72)発明者	松本 科	印彦		• •
(31)優先権主	張番号	特願平7-331512		İ	神奈川県	開足柄市中福2	10番炬	富士写真
(32)優先日		平7(1995)12月20日	∃		フイルム	<b>本株式会社内</b>		
(33)優先権主	張国	日本(JP)		(72)発明者	石川(	<b>2</b> —		
				i ·	神奈川県	南足柄市中沼2	10番地	富士写真
				į	フイルム	、株式会社内		
				I				

# (54) 【発明の名称】 画像形成方法

#### (57) 【要約】

【課題】より簡易な処理法を用いる撮影用感光材料によって、色再現性の良い画像情報を再現するため新規な方法を提供する。

【解決手段】支持体上に感光波長領域及び拡散性色素を放出しうる非拡散性色材の下記画像形成処理後に感光材料に残存した時の色相が互いに異なる少なくとも、3種の感光層を有する感光材料を、像様露光後または、像様露光と同時に、塩基及びまたは塩基プンカーサーの存在下、少量の水を感光材料または色素固定材料に与えて加熱し、感光材料上に少なくとも3色の色画像を形成を加熱とが、感光材料上の画像情報を、感光材料に含有させた全がのの光が収収が最小あるいは極小になる領域で読みとり、また、各々の感光性層に含有させた色材の吸収出来る波長領域で読みとり、これらの情報から各色材の情報に重なった不要の情報を除去してそれぞれの感光性層の色材のカラー画像情報を再現する画像形成方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン 化銀、バインダー、および銀現像に対応または逆対応し て拡散性色素を放出する非拡散性色材を含み、その感光 波長領域及び前記非拡散性色材の下記画像形成処理後に 感材に残存した時の色相が互いに異なる少なくとも3種 の感光層を有する感光材料を、像様露光後、または、像 様露光と同時に、塩基及び/または塩基プレカーサーの 存在下で、感光材料及び色素固定材料の全塗布膜の重量 の0. 1倍ないし該全塗布膜の最大膨潤体積に相当する 水の重量から該全途布膜の重量を差し引いた範囲の水を 感光材料または色素固定材料に与えて加熱し、生成した 該拡散性色素の一部または全部を、現像のための加熱の 際に色素固定材料に移すことで感光材料から除去して感 光材料側に少なくとも3色の像様画像を形成し、その後 に、現像銀の除去処理を施すことなく、そのカラー画像 情報を電気的情報に変換してカラー画像情報を得、得ら れた画像情報を用いて、別の記録材料にカラー画像を形 成する方法において、処理後の感光材料側に形成された 画像情報を、感光材料の各々の感光性層に含有させて処 理後に形成した色画像のすべての色材の分光吸収が最小 あるいは極小になる波長領域で読みとり(第1の画像情 報)、また、感光材料の各々の感光性層に含有させて処 理後に形成した色画像のいずれかの色材が吸収できる波 長領域で読みとり(第2の画像情報)、第1と第2の画 像情報の演算により、各感光層に残存する色材のカラー 画像情報を別の記録材料に形成することを特徴とする画 像形成方法。

支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン 【請求項2】 化銀、バインダー、および銀現像に対応または逆対応し て拡散性色素を放出する非拡散性色材を含み、その感光 波長領域及び前記非拡散性色材の下記画像形成処理後に 感材に残存した時の色相が互いに異なる少なくとも3種 の感光層を有する感光材料を、像様露光後、または、像 様露光と同時に、塩基及び/または塩基プレカーサーの 存在下で、感光材料及び色素固定材料の全塗布膜の重量 の0. 1倍ないし該全塗布膜の最大膨潤体積に相当する 水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた範囲の水を 感光材料または色素固定材料に与えて加熱し、生成した 該拡散性色素の一部または全部を、現像のための加熱の 際に色素固定材料に移すことで感光材料から除去して感 光材料側に少なくとも3色の像様画像を形成し、その後 に、現像銀の除去処理を施すことなく、そのカラー画像 情報を電気的情報に変換してカラー画像情報を得、得ら れた画像情報を用いて、別の記録材料にカラー画像を形 成する方法において、処理後の感光材料側に形成された 画像情報を、感光材料の各々の感光性層に含有させた色 材の分光吸収が最小あるいは極小になる波長領域で読み とり (第1の画像情報)、また、感光材料の各々の感光 性層に含有させた色材が吸収できる波長領域で読みとり

(第2の画像情報)、第1と第2の画像情報の演算により、各感光層に残存する色材のカラー画像情報を別の記録材料に形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、画像情報を読みとる感光材料に残存する色材の吸収が極小あるいは最小になる領域が近赤外から赤外領域であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 請求項1、2又は3において、カラー画像情報を熱現像カラープリント材料に出力することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4において、感光性ハロゲン化銀がネガ乳剤であり、かつ、非拡散性色材が、銀現像に対応して観水性の拡散性色素を放出する色材であることを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、撮影用感光材料を 用いてカラープリントを得る新規な方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】コンベンショナルカラー写真として知ら れている方法において、撮影用カラー反転感光材料 (い わゆるカラーリバーサル)は、通常青色光を記録してイ エロー画像を形成する層、緑色光を記録してマゼンタ画 像を形成する層、赤色光を記録してシアン画像を形成す る層、を含む。現像処理の第一工程において、その酸化 体と色素供与性カプラーとの反応 (カップリング反応) により色素画像を形成することのないいわゆる白黒現像 主薬によって、露光によって形成された潜像を含有する ハロゲン化銀粒子を銀に還元し、引き続いて第2の現像 処理工程において、残存したハロゲン化銀を、いわゆる カラー現像主薬により銀に還元する過程で、その酸化体 と色素供与性カプラーとの反応により色素画像を形成す る。現像銀およびハロゲン化銀は現像処理工程に引き続 く漂白定着工程で除去され、ポジ色素画像が得られる。 【0003】また、いわゆるカラーリバーサル感材にお いては、3種の感光性層の分光感度差を付けるためのフ ィルター用途のコロイド銀や染料、アンチハンーション の目的で微粒子の銀あるいは、染料が感光材料中に含有 されるが、これらのうち、コロイド銀等の金属銀は漂白 処理工程で除去される。得られたポジフィルムから、直 接反転プリント材料に露光し、現像、漂白、定着工程を 経てカラープリントが得られる。また、得られたポジ画 像から、画像情報を光電的に読みとったのち、画像処理 を行って記録用の画像情報とし、この画像情報によって 他のプリント材料にカラー画像を得ることが出来る。 【0004】また、コンベンショナルカラー写真として

【0004】また、コンベンショナルカラー写真として知られている方法において、撮影用カラー感光材料(いわゆるカラーネガ)は通常青色光を記録してイエロー画像を形成する層、緑色光を記録してマゼンタ画像を形成する層、赤色光を記録してシアン画像を形成する層、を



含み、現像処理の際に、露光によって形成された潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像主薬が酸化され、その酸化体と色素供与性カプラーとの反応 (カップリング反応) により色素画像を形成する。未見像のハロゲン化銀および現像銀は現像処理工程に引きを投影してカラーブリント感光材料に露光し、カラーオリント材料に同様の現像、漂白定着工程を施してカラーブリント科られる。また、カラーネガフィルムについた対対に同様の現像でデジタル信号とし、それに応料して変調した記録光によってカラーペーパー等の感光材料にで変調した記録光によってカラーペーパー等の感光は対して変調した記録光によってカラーペーの開発が進んでいる。それらの例は、特開平7ー15593号等に記載されている。

【0005】上記のように画像情報をデジタル信号に変換する場合、原理的には基になる画像情報は色素画像である必要はない。例えばEP526、931号公報では一層が銀像のみからなる系が記録されており、更に特開平6-266066号公報では3層とも色材を含まず、残存ハロゲン化銀及び現像銀の情報を読み取る方法が記載されている。

【0006】一方、色材として銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出する非拡散性化合物を用いた画像形成方法は公知であり、その化合物例は、例えばEP220、746A2号、US4、783、396号、公開技報87-6、199号、特開昭64-13、546号、US4、500、626号、US4、639、408号に記載されている。これらは主に拡散性の色素を受像材料に転写させプリントを得るのに使われている。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】コンベンショナルカラー写真の処理方法は上述したように繁雑であり、より簡易な方法が望まれるし、漂白工程に用いる薬液の廃棄が必要である。また、EP526、931号、特開平6-266066号公報に記載されている方法は処理が簡易化されているが、現像液を用いた発色現像処理を行っており、現像処理液の廃棄が必要であり、また、画像処理が複雑である。本発明の目的は、簡易な処理法で処理できる撮影用感光材料を用い、色彩度の高いカラープリントを得るための新規な方法を提供することである。

## [0008]

【課題を解決するための手段】上記目的は、

(1) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、および銀現像に対応または逆対応して拡散性 色素を放出する非拡散性色材を含み、その感光波長領域 及び前記非拡散性色材の下記画像形成処理後に感材に残 存した時の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層 を有する感光材料を、像様露光後、または、像様露光と 同時に、塩基及び/または塩基プンカーサーの存在下 で、感光材料及び色素固定材料の全途布膜の重量の0.

1倍ないし該全途布膜の最大膨潤体積に相当する水の重 量から該全塗布膜の重量を差し引いた範囲の水を感光材 料または色素固定材料に与えて加熱し、生成した該拡散 性色素の一部または全部を、現像のための加熱の際に色 素固定材料に移すことで感光材料から除去して感光材料 側に少なくとも3色の像様画像を形成し、その後に、現 像銀の除去処理を施すことなく、そのカラー画像情報を 電気的情報に変換してカラー画像情報を得、得られた画 像情報を用いて、別の記録材料にカラー画像を形成する 方法において、処理後の感光材料側に形成された画像情 報を、感光材料の各々の感光性層に含有させて処理後に 形成した色画像のすべての色材の分光吸収が最小あるい は極小になる波長領域で読みとり (第1の画像情報)、 また、感光材料の各々の感光性層に含有させて処理後に 形成した色画像のいずれかの色材が吸収できる波長領域 で読みとり(第2の画像情報)、第1と第2の画像情報 の演算により、各感光層に残存する色材のカラー画像情 報を別の記録材料に形成することを特徴とする画像形成 方法。

(2) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バ インダー、および銀現像に対応または逆対応して拡散性 色素を放出する非拡散性色材を含み、その感光波長領域 及び前記非拡散性色材の下記画像形成処理後に感材に残 存した時の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層 を有する感光材料を、像様露光後、または、像様露光と 同時に、塩基及び/または塩基プンカーサーの存在下 で、感光材料及び色素固定材料の全塗布膜の重量の 0. 1 倍ないし該全途布膜の最大膨潤体積に相当する水の重 量から該全途布膜の重量を差し引いた範囲の水を感光材 料または色素固定材料に与えて加熱し、生成した該拡散 性色素の一部または全部を、現像のための加熱の際に色 素固定材料に移すことで感光材料から除去して感光材料 側に少なくとも3色の像様画像を形成し、その後に、現 像銀の除去処理を施すことなく、そのカラー画像情報を 電気的情報に変換してカラー画像情報を得、得られた画 像情報を用いて、別の記録材料にカラー画像を形成する 方法において、処理後の感光材料側に形成された画像情 報を、感光材料の各々の感光性層に含有させた色材の分 光吸収が最小あるいは極小になる波長領域で読みとり (第1の画像情報)、また、感光材料の各々の感光性層 に含有させた色材が吸収できる波長領域で読みとり(第 2の画像情報)、第1と第2の画像情報の演算により、

(3) (1) 又は (2) において、画像情報を読みとる 感光材料に残存する色材の吸収が極小あるいは最小にな る領域が近赤外から赤外領域であることを特徴とする画 像形成方法。

各感光層に残存する色材のカラー画像情報を別の記録材

料に形成することを特徴とする画像形成方法。

(4) (1)、(2)、(3)において、カラー画像情報を熱現像カラープリント材料に出力することを特徴と

する画像形成方法。

(5) (1) ~ (4) において、感光性ハロゲン化銀が ネガ乳剤であり、かつ、非拡散性色材が、銀現像に対応 して親水性の拡散性色素を放出する色材であることを特 徴とする画像形成方法。により達成された。

#### [0009]

【発明の実施の形態】本発明に用いられる色材は、それ 自体の構造の中に色素部分を含み、銀現像に対応又は逆 対応して拡散性色素を放出する能力を有する非拡散性の 化合物である。放出と同時あるいはそれに引き続いて拡 散性の色素の一部又は全部が感光材料から除去される。 現像後の残存色材により感光材料上に画像が得られる が、この画像はこれまで積極的に利用されてこなかっ た。本発明者らの研究によれば、この画像は付加的な現 像停止処理がなくても比較的安定で、現像銀の情報を含 む色像の情報を光電的に読みとってデジタル信号に変換 することができ、得られた画像情報を用いて、別の記録 材料、例えばカラーベーパー、熱現像デジタルカラープ リント材料、昇華型熱転写材料、電子写真、インクジェ ット材料、フルカラー直接感熱記録材料、カラーディス プレイ(CRT、LCD等)等に簡易でかつ良好な画質 の画像が得られる。また、デジタル画像信号は任意に加 工編集できるので、撮影した画像を自由に修正、変形、 加工して出力できる。

【0010】一方、本発明者らは、上記方法により現像 銀を除去することなく画像情報を読みとって、カラープ リント上に画像を再現できたとを見いだしたが、更に検 討した結果、現像銀が残存したまま画像情報を読みとっ て、カラープリント上に画像を再現すると、各々の単層 の情報に基づいた色像 (Y, M, C) は良好に再現できるが、 中間色の情報には、他層の現像銀の情報も二重に読み込 まれるため、彩度が下がってしまうと言う欠点が明らか になった。これを回避するためには、現像工程に引き続 いて漂白処理工程を行って現像銀を除去すれば良いが、 処理工程が複雑になる。本発明者らは、この画像形成方 法を引き続き検討した結果、本発明の、塩基及びまたは 塩基プレカーサーの存在下、水を外部から感光材料また は色素固定材料に与えて加熱して現像する熱現像方式に おいて、フィルム膜での現像銀の濃度は、360mmから 赤外領域(1500nm)までは波長にほとんど依存しな い、いわゆるニュートラルグレーであることを見いだし た。この事実を利用することで、処理後の感光材料側に 形成された画像情報を、感光材料の各々の感光性層に含 有させて処理後に形成した色画像のすべての色材(即 ち、処理後に感光材料側に残存するずべての色材)の分 光吸収が最小あるいは極小になる波長領域で読みとり (第1の画像情報)、また、感光材料の各々の感光性層 に含有させて処理後に形成した色画像のいずれかの色材 (各々の感光性層に残存するいずれかの色材)が吸収で

きる波長領域で読みとり (第2の画像情報)、第1と第

2の画像情報の演算により、現像銀およびその他のフィルム上の色画像以外の不要な情報を除去し、各感光性層の色材のみのカラー画像情報を再現する事が可能であることを見いだした。なお、処理後の感光材料に残存する色材の吸収が極小あるいは最小になる領域は、感光材料に含有させた色材の吸収が極小あるいは最小になる領域でよく、また、各々の処理後の感光性層に残存する色材の吸収できは、感光性層に含有させた色材の吸収でよい。

【0011】色材の吸収波長と、感光材料に含有させた 全ての色材の分光吸収が最小あるいは極小になる領域で 読みとる波長は、自由に組合せて選べる。感光材料に含 有させた全ての色材の分光吸収が最小あるいは極小にな る領域は、具体的には全ての色材吸収が極小になってい る紫外領域 (300nm~400nm)、可視領域で何 れの色材の吸収も極小になっている波長領域、色材の吸 収が最小になる近赤外~赤外領域等から選択事が出来 る。好ましくは、800mより長波の近赤外~赤外吸収 波長領域を色材の吸収が最小あるいは極小になる第1の 画像情報読みとり領域に用いると、この領域では、現像 銀の情報だけを選択的に取り出せるので、第2の情報か ら単純に第1の情報を減算するだけで、複雑な画像情報 処理することなく色材の吸収に基づくカラー画像情報を 別の記録材料上に再現できる。第1の画像情報と第2の 画像情報を用いた演算としては、上述の減算以外に、予 め定めておいた計数を第1の画像情報に乗算した結果を 第2の画像情報から差し引いて色画像を再現することも できる。この場合、1より大きい比例計数を用いると、 再現する色材の画像の彩度を強調できる。また比例計数 を第2の画像情報の読み取った波長領域毎に比例計数を 変えてもよい。この場合、負の比例計数を組み合わせる ことで、色再現性を改善することができる。このような 比例計数は、任意に選択することもできるし、あらかじ め感光材料に与える像様露光の色画像情報と感光材料上 に形成され、本発明の方法で読み取った第1と第2の画 像情報の関係を求めておいて、意図した色画像情報が得 られるように定めてもよい。ここで意図する色画像情報 とは、感光材料に与えられた像様露光の色画像情報と一 致していることでもよいし、任意に定めるものでもよ

【0012】感光材料の画像情報を読みとる場合には、少なくとも3つの各々の色材の吸収出来る波長領域の光と、色材の吸収が極小になる領域の光を全面照射あるいはスリット走査してその反射光、あるいは透過光の光量を測定する方法が好ましい。特に濃度ンンジを広くとれる透過光量測定が好ましい。あるいは、白色光を感光材料に全面照射、あるいはスリット走査して、その透過光を測定したい波長領域の光を透過するフィルターを通して光量を測定してもよい。この場合、拡散光を用いた方が、平行光を用いるより、フィルムのマット材、傷など

の情報が除去できるので好ましい。また、受光部には、 半導体イメージセンサー (例えば、エリア型CCDまた はCCDラインセンサー) を用いるのが好ましい。

【0013】本発明の方法では、現像銀だけではなく、色材吸収領域に重なる残存ハロゲン化銀の吸収も、演算により除去できるため、定着処理は本質的には必要ではない。しかし、色材と合わせた濃度が高くなりすぎると、画像情報を読みとる際にノイズが大きくなるため、ハロゲン化銀及び現像銀の濃度は合わせて2.0以下が好ましい。また、ハロゲン化銀は色像形成に必要な理論量より5倍以上用いることにより、未露光部と露光部のハロゲン化銀の濃度差がもとの濃度の20%以下になるようにすることが望ましい。またハロゲン化銀を通常の写真処理で公知の定着液処理や、特願平7-204019号に記載されているような方法で定着処理することで、ハロゲン化銀粒子による吸収とヘイズを除去しても良い。

【0014】本発明の感光材料は、いわゆるカラー撮影用感材に必要なイラジエーション防止染料、フィルター染料、アンチハンーション染料を含んでも良いが、処理後に残存すると画像情報のDmin、Dmaxを不要に大きくするので、読みとり工程前に除去されることが好ましく、熱現像処理工程で除去されることが好ましい。

【0015】本発明の色画像はハロゲン化銀の種類(ネガモード、ボガ乳剤、ボジ乳剤)および色材の種類(ネガモード、ボジモード)によって被写体に対してネガにもボジにもポジにもは、ボジの方が好ましい。これはブリント上で粒状が目立つのはハイライト部だが、ボジの場合はプリントのハイライト部に対応するのは感光材料でもハイライト部であり、色情報を読みとるときのイズが少なく、より好ましい画像が得られるからである。ネガ乳剤と、露光部で拡散性色素を放出する色材の組合せで被写体に対してボジ画像を形成した場合には、現像銀画像は色像に逆対応して生成して色再現性を劣化させるため、現像銀の情報を除去出来る本発明は、特に有効である。

【0016】本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃化銀、塩沃化銀、塩沃化銀、塩のいずれでもよい。本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表面が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合良い。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、特開平1167、743号、同4-223、463号記載のよりに単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好り、167、743号、同4-223、463号記載のよりに単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好り、167、743号、同4-223、463号記載のよりに単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好り、167、143号、同4-223、463号記載のよりに単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好り、167、167、143号、同4-223、463号記載のよりに単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好り、160、1620円の品幣は

立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有す るもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的 な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有す るもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよ い。具体的には、米国特許第4,500,626号第5 0 欄、同4.628,021号、リサーチ・ディスクロ ージャー誌 (以下RDと略記する) No. 17,029 (1978年)、同No. 17, 643 (1978年12 月) 22~23頁、同No. 18,716 (1979年1 1月) 648頁、同No. 307, 105 (1989年1 1月) 863~865号、特開昭62-253, 159 号、同64-13,546号、特開平2-236,54 6号、同3-110、555号およびグラフキデ著「写 真の物理と化学」、ボールモンテ社刊(P. Glafkides、C hemie etPhotographique, Paul Montel. 1967)、ダフィ ン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Du ffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Pres s. 1966) 、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、 フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emalusion, Focal Press, 1 964) 等に記載されている方法を用いて調整したハロゲン 化銀乳剤のいずれもが使用できる。

【0017】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類(例えば硫酸ナトリウム)、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0018】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲンと銀1モルあたり $10^{-9}\sim10^{-3}$ モル程度である。またた1年ルあたり $10^{-9}\sim10^{-3}$ モル程度である。また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236、542号、同1-116.637号、特願平4-126、629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0019】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11、386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144、319号に記載されている含硫黄化合物等

を用いることができる。

【0020】その他の条件については、前記のグラフキ デ著「写真の物理と化学」、ボールモンテ社刊 (P. Glaf kides, Chemie et Phisique Photographique, Paul Mon tel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカル プレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chem istry, Focal Press, 1966) 、ゼリクマンら著「写真乳 剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikm an et al., Making and Coating Photographic Emalusi on, Focal Press, 1964) 等に記載を参照すれば良い。す なわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよ く、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形 式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わ せのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るために は、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン 過剰の下において形成させる逆混合法も用いることがで きる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生 成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコント ロールドダブルジェット法も用いることかできる。

【0021】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい(特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、米国特許第3, 650, 757号等)。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は $2.2\sim7.0$ 、より好ましくは $2.5\sim6.0$ である。

【0022】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セシン増感法、テルル増感法などのカルコデン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合わせて用いることができる(例えば特開平3-110,555号、特願平4-75,798号など)。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253,159号)。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45,833号、特開昭62-4

添加剤の種類	RD17643
1. 化学增感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光增感剤	23~24頁
強色増感剤	
4. 增白剤	24頁
5. かぶり防止	24~26頁
剤、安定剤	
6. 光吸収剤、	25~26頁

フィルター

0.446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは $5.3\sim10.5$ 、より好ましくは $5.5\sim8.5$ であり、pAgは好ましくは $6.0\sim10.5$ 、より好ましくは $6.8\sim9.0$ である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m2の範囲である。

【0023】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に 緑感性、赤感性、赤外感性の感色性を持たせるために は、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によ って分光増感する。また、必須に応じて青感性乳剤に青 色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素に は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色 素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色 素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソ ノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180, 550号、同 64-13, 546号、特開平5-45, 828号、同 5-45、834号などに記載の増感色素が挙げられ る。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それら の組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特 に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用 いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を もたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合 物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでも よい(例えば米国特許第3,615,641号、特開昭 63-23, 145号等に記載のもの)。これらの増感 色素の乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその 前後でもよいし、米国特許第4,183,736号、同 4,225,666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形 成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤 は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの 分散物あるいは界面活性剤の1液で添加すればよい。添 加量は一般にハロゲン化銀1モル当り10-8ないし10 <sup>-2</sup>モル程度である。

【0024】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のRDNo. 17,643、同No. 18,716および同No. 307,105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

RD18716	RD307105
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
6 4 8 頁右欄	866~868頁
~649頁右欄	
648頁右欄	868頁
6 4 9 頁右欄	868~870頁
6 4 9 頁右欄	873頁
~650頁左欄	

染料、紫外 線吸収剤			
7. 色素画像 安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
8. 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
9. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
10. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	650頁右欄	876頁
11. 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	6 5 0 頁右欄	875~876頁
12. スタチツク 防止剤	2 7 頁	650頁右欄	876~877頁
13 マツト部			0.70 0.70

#### 878~879頁

発明において、バインダーの塗布量は 1 m<sup>2</sup>あたり 2 0 g 以下が好ましく、特に10g以下にするのが適当であ

【0027】本発明においては、ハロゲン化銀の還元剤 が必要である。その場合に用いられる素材としては「写 真工学の基礎-銀塩写真編」(1979年、コロナ社発 行) の323~327、345~355頁に記載されて いるものを用いることができる。また、本発明において は、還元剤を内蔵する態様が好ましい。その場合、用い られる還元剤としては熱現像感光材料の分野で知られて いるものを用いることができる。また、色材が還元剤を 兼ねても良い。また、それ自身は還元性を持たないが現 像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する還 元剤プレカーサーも用いることができる。本発明に用い られる還元剤の例としては、米国特許第4,500.6 26号の第49~50欄、同4,839,272号、同 4, 330, 617号、同4, 590, 152号、同 5,017,454号、同5,139,919号、特開 昭60-140, 335号の第(17)~(18)頁、同57-40, 245号、同56-138, 736号、同59-178, 458号、同59-53, 831号、同59-182, 449号、同59-182, 450号、同60 -119,555号、同60-128,436号、同6 0-128, 439号、同60-198, 540号、同 60-181, 742号、同61-259, 253号、 同62-244, 044号、同62-131, 253 号、同62-131,256号、同64-13,546 号の第(40)~(57)頁、特開平1-120, 553号、欧 州特許第220,746A2号の第78~96頁等に記 載の還元剤や還元剤プレカーサーがある。米国特許第 3.039.869号に開示されているもののような種 々の還元剤の組合せも用いることができる。

【0028】耐拡散性の還元剤を使用する場合には、耐 拡散性還元剤と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移 動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および/ または電子伝達剤プレカーサーを組合せて用いることが できる。特に好ましくは、前記米国特許第5,139.

13. マツト剤

【0025】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と 共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもでき る。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好 ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するの に使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,50 0、626号第52~53欄等に記載のベンゾトリアゾ ール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第 4. 775, 613号記載のアセチンン銀も有用であ る。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有 機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.01~ 10モル、好ましくは0.01~1モルを併用すること ができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計 は銀換算で $0.05\sim10\,\mathrm{g/m^2}$ 、好ましくは $0.1\sim$ 4 g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0026】感光材料の構成層のバインダーには親水性 のものが好ましく用いられる。その例としては前記のリ サーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13, 5 4 6 号の(71)頁~(75)頁に記載されたものが挙げられ る。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好 ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質ま たはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキスト ラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビ ニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミ ド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米 国特許第4、960、681号、特開昭62-2452 60号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COO Mまたは-SO<sub>3</sub> M (Mは水素原子またはアルカリ金 属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビ ニルモノマー同士もくしは他のビニルモノマーとの共重 合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ア ンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5日) も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わ せて用いることもできる。特にゼラチンと上記バインダ 一の組み合わせが好ましい、またゼラチンは、種々の目 的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシ ウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから 選択すれば良く、組み合わせて用いる事も好ましい。本

919号、欧州特許公開第418.743号記載のもの が用いられる。また特開平2-230,143号、同2 -235,044号記載のように安定に層中に導入する 方法が好ましく用いられる。電子伝達剤またはそのプレ カーサーは、前記した還元剤またはそのプンカーサーの 中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのプレカ ーサーはその移動性が耐拡散性の還元剤 (電子供与体) より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1 - フェニルー3 - ピラゾリドン類又はアミノフェノール 類である。電子伝達剤と組合せて用いる耐拡散性の還元 剤(電子供与体)としては、前記した還元剤の中で感光 材料の層中で実質的に移動しないものであればよく、好 ましくはハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール 類、スルホンアミドナフトール類、特開昭53-110 827号、米国特許第5,032,487号、同5,0 26,634号、同4,839,272号に電子供与体 として記載されている化合物および後述する耐拡散性で 還元剤を有する色素供与性化合物等が挙げられる。また 特開平3-160、443号記載のような電子供与体プ レカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護 層に混色防止、色再現改善など種々の目的で上記還元剤 を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第5 24,649号、同357,040号、特開平4-24 9,245号、同2-46,450号、特開昭63-1 86,240号記載の還元剤が好ましく用いられる。ま た特公平3-63,733号、特開平1-150,13 5号、同2-46, 450号、同2-64, 634号、 同3-43,735号、欧州特許公開第451,833 号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられ る。本発明に於いては還元剤の総添加量は銀1モルに対 して0.01~20モル、特に好ましくは0.1~10 モルである。

【0029】本発明には銀現像に対応または逆対応して 拡散性色素を放出する非拡散性色材を使用する。この化 合物は次の一般式〔LI〕で表わすことができる。

 $((Dye)_{m}-Y)_{n}-Z$  [LI]

Dyeは拡散性の色素基を表し、Yは単なる連結基を表し、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応または逆対応して拡散性の(Dye)m-Yを放出し、かつし1自体は非拡散性となるような性質を有する基を表し、mは1~5の整数を表し、nは1または2を表し、m、nが共に1でない時、複数のDyeは同一でも異なっていても良い。一般式[LI]で表される色材の具体例としては下記の①~②の化合物を挙げることができる。尚、下記の①~②はハロゲン化銀の現像に逆対応して拡散性色素を放出するものである。

【0030】①米国特許第4,503,137号等に記されている通り、アルカリ性の環境下で拡散性色素を放出するがハロゲン化銀と反応するとその能力を失う非拡

散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許 第3,980,479号等に記載された分子内求核置換 反応により拡散性色素を放出する化合物、米国特許第 4,199,354号等に記載されたイソオキサゾロン 環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出する化 合物が挙げられる。

【0031】②米国特許第4、559、290号、欧州 特許第220,746A2号、米国特許第4,783, 396号、公開技報87-6, 199号、特開昭64-13,546号等に記されている通り、現像によって酸 化されずに残った還元剤と反応して拡散性色素を放出す る非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米 国特許第4, 139, 389号、同4, 139, 379 号、特開昭59-185, 333号、同57-84, 4 53号等に記載されている還元された後に分子内の求核 置換反応により拡散性の色素を放出する化合物、米国特 許第4, 232, 107号、特開昭59-101, 64 9号、同61-88, 257号、RD24, 025 (1 984年)等に記載された還元された後に分子内の電子 移動反応により拡散性の色素を放出する化合物、西独特 許第3,008,588A号、特開昭56-142,5 30号、米国特許第4、343,893号、同4、61 9,884号等に記載されている還元後に一重結合が開 裂して拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4. 450,223号等に記載されている電子受容後に拡散 性色素を放出するニトロ化合物、米国特許第4,60 9,610号等に記載されている電子受容後に拡散性色 素を放出する化合物等が挙げられる。また、より好まし いものとして、欧州特許第220、746A2号、公開 技報87-6, 199号、米国特許第4, 783, 39 6号、特開昭63-201, 653号、同63-20 1,654号、同64-13,546号等に記載された 一分子内にN-X結合(Xは酸素、硫黄または窒素原子 を表す)と電子吸引性基を有する化合物、特開平1-2 6.842号に記載された一分子内にSO。-X(Xは 上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭6 3-271, 344号に記載された一分子内にPO-X 結合(Xは上記と同義)と電子吸引性基を有する化合 物、特開昭63-271、341号に記載された一分子 内にC-X'結合  $(X' は X と 同義か又は - SO_0 - を$ 表す)と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。ま た、特開平1-161, 237号、同1-161, 34 2号に記載されている電子受容性基と共役するπ結合に より還元後に一重結合が開裂し拡散性色素を放出する化 合物も利用できる。この中でも特に一分子内にN-X結 合(ここでXは酸素、硫黄又は窒素である)と電子吸引 性基を有する化合物が好ましい。その具体例は欧州特許 第220,746A2号または米国特許第4,783. 396号に記載された化合物(1)~(3)、(7)~(10)、 (12), (13), (15), (23)  $\sim$  (26), (31), (32), (35), (3

6)、(40)、(41)、(44)、(53)~(59)、(64)、(70)、公開 技報87-6、199号に記載された化合物(11)~(2 3)、特開昭64-13、546号に記載された化合物 (1)~(84)などである。

【0032】③ハロゲン化銀または有機銀塩に対して還 元性であり、相手を還元すると拡散性の色素を放出する 化合物(DRR化合物)。この化合物は他の還元剤を用 いなくてもよいので、還元剤の酸化分解物による画像の 汚染という問題がなく好ましい。その代表例は、米国特 許第3, 928, 312号、同4, 053, 312号、 同4. 055, 428号、同4, 336, 322号、特 開昭59-65, 839号、同59-69, 839号、 同53-3,819号、同51-104,343号、R D17.465号、米国特許第3,725.062号、 同3,728,113号、同3,443,939号、特 開昭58-116, 537号、同57-179, 840 号、米国特許第4、500、626号等に記載されてい る。DRR化合物の具体例としては前述の米国特許第 4.500,626号の第22欄~第44欄に記載の化 合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に 記載の化合物(1) ~(3) 、(10)~(13)、(16)~(19)、(2 8)~(30)、(33)~(35)、(38)~(40)、(42)~(64)が好ま しい。また米国特許第4,639,408号第37~3 9 欄に記載の化合物も有用である。

【0033】色材、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤 は米国特許第2、322、027号記載の方法などの公 知の方法により感光材料の層中に導入することができ る。この場合には、米国特許第4,555,470号、 同4, 536, 466号、同4, 536, 467号、同 4, 587, 206号、同4, 555, 476号、同 4, 599, 296号、特公平3-62, 256号など に記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点5 0℃~160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いるこ とができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還 元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することがで きる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性化合 物1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より 好ましくは1g~0.1gである。また、バインダー1 gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3 cc以下が適当である。持公昭51-39,853号、特 開昭51-59、943号に記載されている重合物によ る分散法や特開昭62-30,242号等に記載されて いる微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水 に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバ インダー中に微粒子にして分散含有させることができ る。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、 種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭 59-157, 636号の第(37)~(38)頁、前記のリサ ーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げ たものを使うことができる。また、特願平5-2043

25号、同6-19247号、西独公開特許第1.93 2.299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0034】本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4、500、626号の第51~52欄に記載されている。

【0035】本発明の感光材料は、分光感度及び色材の 色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を含む。そ れぞれの感光層は、実質的に感色性は同じであるが感光 度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていて も良い。また、上記3種の感光層は好ましくは骨色光、 緑色光、及び赤色光のいずれかに感光する層である。こ の配列順は、一般的には支持体側から順に赤色感光性 層、緑色感光性層、青色感光性層の順である。ただし、 目的に応じ、これとは別の配列をとっても良い。例えば 特開平7-152129号の162欄に記載されている ような配列でも良い。本発明においては、ハロゲン化銀 と色材は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状 態であれば別層に分割して添加することもできる。例え ば色材を含む層をハロゲン化銀を含む層の下部に配置す ると感度の低下を防げる。各層の分光感度及び色材の色 相の関係は任意であるが、赤色感光性層にシアン色材、 緑色感光性層にマゼンタ色材、青色感光性層にイエロー 色材を用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露 光できる。

【0036】感光材料には、上記のハロゲン化銀乳剤層 の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中 間層、黄色フィルター層、アンチハンーション層などの 各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側には バック層などの種々の補助層を設けることができる。具 体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第 5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1 -167.838号、特開昭61-20,943号記載 のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120、 553号、同5-34、884号、同2-64、634 号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、 米国特許第5,017,454号、同5,139,91 9号、特開平2-235,044号記載のような電子伝 達剤を有する中間層、特開平4-249,243号記載 のような還元剤を有する保護層またこれらを組み合わせ た層などを設けることができる。本発明の感光材料は、 通常のカラーネガと同様の加工を施し、カメラに装填し て直接撮影できる。特公平2-32615号、実公平3 -39784号に記載されているレンズ付きフィルムユ ニットにも好ましく用いることができる。

【0037】本発明において露光済感光材料は、現像と同時に媒染剤を含む層に色素を拡散させて除去する。この媒染剤を含む層は、感光材料とは別々の支持体上に別

個に塗設される形態であっても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよいが、好ましくは別シートで用いる。本発明では、これを色素固定材料と呼ぶことにする。色素固定材料は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公公4、500、626号第58~59欄や特開昭61-88256号32~41頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のを挙げることができる。また、US4、463、079号に記載されているような色素受容性の高分子化は、感光材料に用いられるものと同じものを用いることができる。また、色素固定材料のバインダーとしては、感光材料に用いられるものと同じものを用いることができる。また、色素固定材料には保護層を設けるのが有用である。

【0038】本発明の感光材料には銀現像反応および色素形成反応を促進する目的で、塩基または塩基プレカーサーを用いる。塩基プレカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特許第4、514、493号、同4、657、848号および公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の55頁~86頁等に記載されている。塩基または塩基プレカーサーの使用量は0.1~20g/m²、好ましくは1~10g/m²である。

【0039】塩基及び/又は塩基プレカーサーは色素固定材料に含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。本発明においては、欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されているように、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は色素固定材料に別々に添加するのが、生保存性の点で望ましい。

【0040】本発明の感光材料には、熱現像および色素の拡散転写を促進する目的で熱溶剤を添加しても良い。その例としては、米国特許第3,347,675号および同第3,667,959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的にはアミド誘導体(メチル尿素等)、スルホンアミド誘導体(メチル尿素等)、スルホンアミド誘導体(特公平1-40974号および特公平4-13701号に記載されている化合物等)、ポリオール化合物(ソルビトール等)、およびポリエチレングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでも良い。熱溶剤の添加量は、添加する

層のバインダーの10重量%~500重量%、好ましくは20重量%~300重量%である。

【0041】本発明の感光材料および色素固定材料は硬 膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例とし ては米国特許第4,678,739号第41欄、同4, 791,042号、特開昭59-116,655号、同 62-245, 261号、同61-18, 942号、特 開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられ る。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアル デヒドなど)、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜 剤、ビニルスルホン系硬膜剤(N, N′-エチンンービ ス (ビニルスルホニルアセタミド) エタンなど) 、N-メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素など)、ほう 酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-2 34,157号などに記載の化合物)が挙げられる。こ れらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.00 1~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられ る。

【0042】感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのプレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第 5. 089, 378号、同4, 500, 627号、同4, 614, 702号、持開昭64-13, 564号(7)  $\sim$ (9) 頁、(57) $\sim$ (71)頁および(81) $\sim$ (97)頁、米国特許第 4, 775, 610号、同4, 626, 500号、同4, 983, 494号、特開昭62-174, 747号、同62-239, 148号、特開平1-150, 135号、同2-110, 557号、同2-178, 650号、RD17, 643(1978年)(24) $\sim$ (25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあた95 $\times$ 10 $^{-6}\sim$ 1 $\times$ 10 $^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1\times10^{-5}\sim1\times10^{-2}$ モルが好ましく用いられる。

【0043】感光材料および色素固定材料には、塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の136~138頁、特開昭62-173、463号、同62-183、457号等に記載されている。感光材料および色素固定はは、スペリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的では、スペリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系化合物もしくは四フッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくはコッ構作などの関体状フッ素化合物が挙げられる。

【0044】感光材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ボリオンフィンま

たはポリメタクリンートなどの特開昭61-88256号(29) 頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0045】本発明において感光材料および色素固定材 料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるも のが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工 学の基礎-銀塩写真編-」、(株)コロナ社刊(昭和5 4年) (223) ~ (240) 頁記載の紙、合成高分子 (フィル ム) 等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリ エチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタシート、 ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチンン、ポ リプロピシン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリ アセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化 チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレ ンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等 の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、 ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー (特に キャストコート紙)、金属、布類、ガラス類等が用いら れる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエ チンン等の合成高分子で片面または両面をラミネートさ れた支持体として用いることもできる。この他に、特開 昭62-253, 159号(29)~(31)頁、特開平1-1 61,236号(14)~(17)頁、特開昭63-316,8 48号、特開平2-22, 651号、同3-56, 95 5号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持 体を用いることができる。これらの支持体の表面に親水 性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性 金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗 布してもよい。特に感光材料用の支持体として巻き癖の 付きにくい特開平6-41281号、同6-43581 号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-23 1825号、同4-253545号、同4-25882 8号、同4-240122号、同4-221538号、 同5-21625号、同5-15926号、同4-33 1928号、同5-199704号、同6-13455 号、同6-14666号各公報に記載の支持体が好まし く用いることができる。また、主としてシンジオタクチ ック構造を有するスチンン系重合体である支持体も好ま しく用いることができる。また、特開平4-12464 5号、同5-40321号、同6-35092号、特願 平5-58221号、同5-106979号記載の磁性 体層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録するこ とが好ましい。

【0046】本発明の感光材料および/または色素固定材料は、加熱現像および色素の拡散転写のための加熱手段として導電性の発熱体層を有する形態であっても良

い。この場合の発熱要素には、特開昭 6 1 - 1 4 5. 5 4 4 号等に記載のものを利用できる。

【0047】本発明に用いられる水は、一般に用いられ る水であれば何を用いても良い。具体的には、蒸留水、 水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることが 出来る。また、無機のアルカリ金属塩や、有機の塩基を 含む塩基性の水溶液(これらの塩基としては、前述の塩 基または塩基プレカーサーの項で記載したものが用いら れる)、低沸点溶媒との混合水溶液、低沸点溶媒と前記 塩基性水溶液の混合水溶液でも良い。また、界面活性 剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防 かび剤、防菌剤を溶かした溶液であっても良い。本発明 に使用される感光材料および受像要素を用いる熱現像装 置においては、水を使いきりに使用しても良いし、循環 して繰り返し使用しても良い。後者の場合、材料から溶 出した成分を含む水を使用することになる。また、特開 昭63-144, 345号、同63-144, 355 号、同62-38, 460号、特開平3-210, 55 5号等に記載の装置や水を用いても良い。

【0048】これらの水は、感光材料、色素固定材料またはその両者に付与する方法を用いることが出来る。水を付与する方法としては、例えば、特開昭62-235、159号(5)頁、特開昭63-85、544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、水溶液をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料もくしは色素固定材料またはその両者に内臓させて用いることもできる。付与する水の量は感光材料及び色素固定材料の全塗布膜の重量の0.1倍ないし該全塗布膜の最大膨潤体積に相当する水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた範囲の量である。水を外部から付与する場合は感光材料に付与する方がより好ましい。

【0049】本発明の熱現像工程での加熱温度は、50℃~100℃が好ましい。非拡散性色材から放出された色素や、感光材料中にアンチハレーション、色像感、色分離フィルター等の目的で含ませた色素等は、現像と同時に色素固定材料に拡散させることが好ましいが、米国特許第4,704,245号、同4,740,445号、特開昭61-238,056号等に記載されている、熱現像と転写を同時および/または、連続して行う方法を用いて、付加的な色素拡散転写工程を行っても良い。この場合の、付加的な色素転写工程は、加熱することが必要ではないが、50℃~100℃に加熱することが、色素拡散転写時間の短縮のためには好ましい。

【0050】現像および/または転写工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理シートの重ね合わ

せる方法は特開昭62-253, 159号、特開昭61 -147, 244号(27) 頁記載の方法が適用できる。

【0051】本発明の感光材料の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75、247号、同59-177、547号、同59-181、353号、同60-18、951号、同6-130、509号、同6-95、338号、同6-95、267号、実開昭62-25、944号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトログラフィー2000などが使用できる。

【0052】本発明においては、現像処理後、付加的な 現像停止処理は不要である。ただし、色素固定材料に現 像停止剤を含ませておき、現像と同時に現像停止剤を働 かせても良い。ここでいう現像停止剤とは、適正現像 後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩 基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩 と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的に は、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱によ り共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または 含窒素へテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆 体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253, 159号(31)~(32)頁に記載されている。また、特願平 6-190529号等に記載のメルカプトカルボン酸の 亜鉛塩を感光要素に含有させ、前記を錯形成化合物を処 理シートに含有させた組合せは有利である。また、同様 にハロゲン化銀のプリントアウト防止剤を処理シートに 含ませておき、現像と同時にその機能を発現させても良 い。プリントアウト防止剤の例としては特公昭54-1 64号記載のモノハロゲン化合物、特開昭53-460 20号記載のトリハロゲン化合物、特開昭48-452 28号記載のハロゲンが樹脂族炭素原子に結合する化合 物、特公昭57-8454号に記載のテトラブロムキシ レンに代表されるポリハロゲン化合物が挙げられる。ま た、英国特許第1,005,144号に記載されている 1-フェニルー5-メルカプトテトラゾールのような現 像抑制剤も有効である。また、特願平6-337531 号に記載されているビオローゲン化合物も有効である。 プリントアウト防止剤の使用量は好ましくは $10^{-4}$ ~1モル/Ag1モル、特に好ましくは $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ モル /Aglモルである。

#### [0053]

【実施例】以下に本発明を実施例により、さらに詳細に 説明するが、本発明はこれらに限定されるものではな い。

#### 【0054】実施例1

<カラーポジフィルムの作成>木酸化亜鉛の分散物の調整法について述べる。平均粒子サイズが 0. 2 μm の水酸化亜鉛 1 2. 5 g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース 1 g、ポリアクリル酸ソーダ 0. 1 gを 4 %ゼラチン水溶液 1 0 0 mlに加え、ミルで平均粒径 0. 7 5 mmのガラスビーズを用いて 3 0 分間粉砕した。ガラスビーズを分離し、水酸化亜鉛の分散物を得た。

【0055】(ハロゲン化銀乳剤の製法)本発明の感光 材料に用いられるハロゲン化銀乳剤について述べる。不 活性化ゼラチン3%水溶液1000ccにKBr 2gを 添加して、アンモニア・硝酸アンモニウムを溶剤として 加えた良く攪拌されたタンクに、75℃に保ちつつ、硝 酸銀1モルを含む水溶液1000ccとKBr 1モルと KI 0.03モルを含む水溶液1000ccとを78分 かけて同時に添加して、脱塩水洗を良く知られたフロキ ュレーション法によって行い、不活性化ゼラチンを加え て再分散し、球相当径 0. 75 μm のヨード含率 3モル %の沃臭化銀乳剤を調製した。球相当径は、コールター カウンター社製のコールター・マルチサイザーで測定し た。上記乳剤に、56℃でチオシアン酸カリウム・塩化 金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加して最適に化学増感し てEM-1を作成した。青色感光層用、緑色感光層用、 赤色感光層用には、各々、以下の増感色素溶液を塗布液 調液時に添加して感色性を持たせた。

【0056】青色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、青色感光層用増感色素メタノール溶液(色素a)351mg、をメタノール100ccに溶かしたもの)を1.5cc加えた。緑色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、緑色感光層用増感色素メタノール溶液(色素b)7.4mg、色素c)75mg、色素d)20mgをメタノール100ccに溶かしたもの)を2cc加えた。赤色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、赤色感光層用増感色素溶液(色素e)220mg、色素f)149mg、色素g)7.3mgを水95ccとメタノール5ccに溶かしたもの)を2.5cc加えた。

[0057]

【化1】

(色素 a )

 $\mathrm{HN}(\mathrm{C_2H_5})_{\mathrm{3}}$ 

[0058]

【化2】

(色素 b)

(色素 c)

(色素 d )

[0059]

(色素 e )

$$C1$$
 $S$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_1$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_1$ 
 $C_1$ 
 $C_1$ 
 $C_1$ 
 $C_1$ 
 $C_2$ 
 $C_3$ 
 $C_2$ 
 $C_3$ 
 $C_4$ 
 $C_5$ 
 $C_7$ 
 $C$ 

[0060]

【化4】

$$\begin{array}{c|c} C_2 E_5 \\ \hline \\ C_1 \\ C_2 E_5 \\ \hline \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_1 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_1 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_4 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\$$

# (色素g)

$$\begin{array}{c|cccc} & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ &$$

【0061】化合物 (a) のゼラチン分散物の作り方について述べる。化合物 (a) を0.4g、高沸点有機溶剤(1) を1.2g、化合物 (b) を0.12g、化合物 (c) を0.25g、化合物 (d) を0.05g、界面活性剤(1) を0.2g秤量し、酢酸エチルを9.5cc加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶

液と石灰処理ゼラチンの18%溶液29.1gを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈用の水を18.5cc加えた。この分散液を化合物(a)の分散物と言う。

【0062】 【化5】

# 化合物(a)

# $iC_3H_7CONH - C = CH$

# 高沸点有機溶媒(1)

$$\left(\begin{array}{c} H \\ \end{array}\right) - 0 \xrightarrow{1} P = 0$$

# 化合物(b)

C28H48. 8Cl7. 1

# 化合物(c)

$$\begin{array}{c|c}
C_9H_19 & C_9H_19 \\
\hline
OH & CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_9H_19 & CH_2
\end{array}$$

$$O + (CH_2)_4 - SO_3Na \\
x/y = 58/42$$

## 界面活性剤(1)

$$C_nH_{2n+1}$$
  $\longrightarrow$   $SO_3Na$   
 $n=12.6$ 

# 化合物(d)

【0063】次に色素供与性化合物のゼラチン分散物を作り方について述べる。シアンの色素供与性化合物(A1)を7.3g、シアンの色素供与性化合物(A2)を

11.0g、界面活性剤(1)を0.8g、化合物(d)を1g、化合物(e)を2.2g、高沸点有機溶剤(l)を7g、高沸点有機溶剤(2)を3g秤量し、酢酸エチル

26ml、水1.2mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液65gと水87ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈

用の水を216cc加えた。この分散液をシアンの色素供与性化合物の分散物と言う。

[0064]

【化6】

# シアン色素供与物質 (A1)

# シアン色素供与性化合物 (A2)

化合物(e)

# 高沸点溶媒(2)

 $(C_4H_8CHCH_2O) + P = 0$ 

【0066】マゼンタの色素供与性化合物 (B) を4.50g、化合物 (f) を0.05g、化合物 (d) を0.05g、界面活性剤(1) を0.094g、高沸点有機溶剤(2) を2.25g秤量し、酢酸エチル10mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液15.2gと水2

3. 5ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpm で分散した。その後希釈用水を42cc加えた。この分散液をマゼンタの色素供与性化合物の分散物と言う。

[0067]

[化8]

# マゼンタ色素供与物質 (B)

$$CH_3SO_2-NH N=N - C1$$

$$SO_2NH OH$$

$$SO_2NH OH$$

$$OC_{16}H_{32}$$

# 化合物(f)

【0068】イエローの色素供与性化合物 (C) を15g、化合物 (a) を2.3g、化合物 (d) を0.9g、界面活性剤(1)を0.88g、化合物 (j)を3.9g、化合物 (k)を1.9g、高沸点有機溶剤(1)を16.9g秤量し、酢酸エチル49mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理

ゼラチンの16%溶液63.5gと水103ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpm で分散した。その後希釈用水を94cc加えた。この分散液をイエローの色素供与性化合物の分散物と言う。

[0069]

【化9】

# イエロー色素供与物質 (C)

$$0 \longrightarrow 0 \text{CH}_3$$

$$0 \mapsto 0 \text{CH}_$$

[0070]

【化10】

# 化合物(j)

# 化合物(k)

【0071】これらにより、第1表、第2表のような熱

【0072】 【表1】

現像感光材料101を構成した。

# 第1表 感光材料の構成(感光材料101)

PELL	T = -	THE PERSON OF TH	1017
層ナット	<del> </del>	, 17G D)	衛布量(g/3²)
第7周	保護層		0.387
	1	PMMAマット刺	0.017
		界面活性剤(2)	0.006
L	<u> </u>	界面活性剤(3)	0.016
第6周	中間層	ゼラチン	0.763
	1	Zn (OH),	20.558
ĺ	1	(化含物(a)	0.036
	Ì	化合物(b)	0.011
1	1	(に合物(c)	0.022
		(た合物(3)	0.005
	ĺ	高沸点有機熔媒(I)	0. 107
ł		Ca (NO <sub>3</sub> );	0.012
	Ì	界面活性剤(3)	0.022
		水溶性ポリマー(g)	0.003
第5層	青感層	青色感光層用乳剤	載され 0.399
1		<b>ゼラチン</b>	0. 532
]	ļ	イニロー色素供与性化合物(C)	0.348
1	Ì	(ご合物(a)	0.054
		(C合物(d)	0.021
1 .		化合物(j)	0.091
		(公合物(k)	0.045
1		高沸点有機溶媒(1)	0.391
1		界面活性剤(1)	0.021
<b> </b>		水溶性ポリマー(a)	0.006
第4層	中間層	ゼラチン	0.467
		Zn (OH),	20.341
		界面活性剤(3)	0.001
		化合物(a)	C. 022
		化合物(5)	0.007
		化合物(c)	0.014
		化合物(4)	0.003
	- 1	高沸点有提溶媒(1)	0.066
		Ca (NO <sub>3</sub> );	0.008
ľ		界面活性部(1)	0.014
		水溶性ポリマー(g)	0.002

第2表 (第1表の続き)

潤ナンバー	<b>層</b> 名	<b>丞 加 物</b>	塗布量 (g /a²)
第3層	<del>都感眉</del>	緑色感光層用乳剤 ゼラチン マゼンタ色素供与性化合物(B) (C合物(f) (C合物(d) 高沸点有機溶媒(2) 界面活性剤(1) 水溶性ポリマー(a)	観されて 0. 234 0. 357 0. 004 0. 004 0. 178 0. 010 0. 008
第 2 層	中間信	ゼラチン 界面活性剤(4) 界面活性剤(3) 化合物(a) 化合物(b) 化合物(c) 化合物(d) 高沸点有機溶媒(1) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 水溶性ポリマー(a)	0. 5 1 3 0. 0 6 9 0. 0 0 7 0. 0 2 2 0. 0 0 7 0. 0 1 4 0. 0 0 3 0. 0 6 6 0. 0 0 4 0. 0 2 0
第1周	赤慈曆	赤色感光層用乳剤 ゼラチン シアン色素供与性化合物(A 1) シアン色素供与性化合物(A 2) 化合物(e) 化合物(d) 高沸点有機溶媒(1) 高沸点有機溶媒(2) 界面活性剤(1) 水溶性ポリマー(a) 硬膜剤(1)	類として 0. 1 6 0 0. 2 9 4 0. 1 4 1 0. 2 1 1 C. 0 4 1 C. 0 2 0 0. 0 8 0 0. 1 3 8 0. 0 1 5 0. 0 1 7 0. 0 3 5
支持体	ゼラチン	/下塗り付きポリエチレンナフタレート	(厚み100μm)

[0074]

【化11】

# 界面活性剤(2)

## 界面活性剤(3)

$$C_8F_{17}SO_2N-(CH_2CH_2O)_n$$
  $-C_2H_4$   $CH_2COOCH_2CHC_4H_3$   $C_3H_7$   $SO_3$   $NaO_3S-CHCOOCH_2CHC_4H_9$   $C_2H_5$   $C_2H_5$ 

# 界面活性剤(4)

$$C_9H_{19}$$
  $\longrightarrow$   $O$   $\rightarrow$   $CH_2CH_2O)_{\frac{n}{n}}H$   $n=50$ 

[0075]

• - - - -

硬膜剤(1)

CH2 = CHSO2CH2SO2CH = CH2

【0076】次に色素固定材料の作成について述べる。 添加剤(2) の分散物の作成方法について述べる。添加剤 (2) 1 gおよびアニオン界面活性剤(3) 1 . 2 gを高沸 点溶媒(1) 1 0 0 gに5 0  $\mathbb{C}$  にて加熱溶解する。別に石 灰処理ゼラチン6 0 gを3 0 0  $\mathbb{C}$  にて溶解し、防腐剤を添加しておく。両 者を40℃にて混合したのち、超音波分散装置にて乳化分散する。この操作により、添加物(2)の平均粒径0.1μから1μの乳化分散物を得る。上記分散物、および第3表に記載の原材料を用い、第3表に記載の構成に従って第4表の構成の支持体上に塗布し、色素固定材料R101を作製した。

[0077]

【表3】

第3表 処理材料R101の構成

磨ナンバー	<b>超加</b> 物	金布量(g/g²)
第4層	酸処理ゼラチン	2 2 0
	水溶性ポリマー(1)	8 0
	水溶性ポリマー(2)	200
	添加刺(1)	8.0
Ì	コロイド銀	5
	) 顕成カリウム	1 2
] '	マット剤(1)	1.0
	アニオン界面活性剤(1)	7
1	アニオン界面活性剤(2)	7
	西性界面活性剤(1)	10
第3周	石灰処理ゼラチン	2 4 0
ľ	水溶性ポリマー(2)	2 4
1	硬膜剤(2)	i 8 0
	アニオン界面活性剤(3)	Э
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	120
	水溶性ポリマー(3)	2400
	水溶性ポリマー(4)	730
	水溶性ポリマー(5)	630
	高部点溶媒(3)	2000
	添加剤(2)	2 0
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	2 2 5
	キノリン酸ナトリウム	189
	アニオン界面活性剤(3)	2 4
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	1 2
<b>j</b>	アニオン界面活性剤(1)	1.4
	硬膜剤(2)	185
支持体	PET支持体A (厚み83μα)	

[0078]

【表4】

# 第4表 支持体Aの構成

層名称	粗 成 物	重量 (mg/m²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー暦	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレートースチレンー2ー	
	エチルヘキシルアクリレートーメタク	
	リル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス(平均粒径12μ)	120
		63720

[0079]

【化13】

水溶性ポリマー(1)

ェーカラギナン

水溶性ポリマー(3)

水溶性ポリマー(2)

スミカゲルL5H(住友化学製)

水溶性ポリマー(4)

デスキトラン (分子量7万)

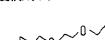
水溶性ポリマー(5) MPポリマーMP102 (クラレ製)

[0080]

【化14】

添加剤(1)

添加剤(2)



[0081]

アニオン界面活性剤(1)

【化15】

アニオン界面活性剤(2)

アニオン界面活性剤(3)

両性界面活性剤(1)

マット剤(1)

SYLOID79 (富士デヴィソン製)

高沸点溶媒(3)

塩パラ40 (味の素 (株) 製)

【0082】実施例2

感材の単色露光と、濃度測定

実施例1で作成した感光材料101を、B、G、Rそれ ぞれのフィルターと階段ウエッジを通して露光した。露 光済みの感光材料を40℃に保温した水に2.5秒間浸 した後、ローラーで絞り直ちに処理シートR101と膜

面が接するように重ね合わせた。次いで吸水した膜面の 温度が83℃になるように温度調節したヒートドラムを 用い、30秒間加熱し、処理シートを感光材料から引き 剥がすと感光材料上に、露光した光量に逆対応して、階 段状に濃度の変化したB、G、Rの色像が得られた。各 レベルの露光量に対する処理フィルムの各々について、

ステータスMの、青、緑、赤フィルター、および最大透過波長900nm半値幅50nmのバンドパスフィルターを用いて、Bフィルターで露光した感光材料からはB濃度とIR濃度を測定しB1、IR1bとする。同様に、Gフィルターで露光した感光材料からはG濃度とIR濃度を測定しG1、IR1gとし、Rフィルターで露光した感光材料からはR濃度とIR濃度を測定しR1、IR1rとする。

【0083】次に、同じ感光材料101を、白色光を階段ウエッジを通して露光し、前述の処理を行った後、各シベルの露光量に対する処理フィルムの各々について、前述のフィルターを用いて、B、G、R濃度とIR濃度を測定した。測定値をそれぞれB2、G2、R2、IR

2とする。白色露光した感光材料の各ンベルのB、G、 R濃度は、フィルターで色分解露光した場合と比べて高 く、現像銀の濃度が乗っているためと推定された。

B、G、R各濃度からフィルム上で同じ位置で測定された「R濃度を差し引いた濃度をそれぞれBo、Go、Roとすると、Bo、Go、Roは、白色露光した感光材料とフィルターで色分解露光した感光材料とで良い一致を示した。関係式は以下のようになる。

 $B1-IR1b \Rightarrow B2-IR2$ 

 $G1-IR1g \Rightarrow G2-IR2$ 

 $R1-IR1r \Rightarrow R2-IR2$ 

[0084]

【表 5】

1	光	<b>色</b>	分解當光		7	レー 葛 光	
Ľ	legE	B 選度(B1)	1R濃度(IR1b)	Bol	B:養度(82)	[R濃度(182)	Bo2
1	). 0	2, 53	0.28	2.25	2.53	0.28	2. 25
1	). 2	2,53	0.28	2, 25	2.53	0.28	2. 25
(	). 4	2.51	0. 28	2. 24	2.52	0. 28	2. 23
	). 6	2.49	0. 29	2.20	2. 50	0.30	2. 20
10	). 8	2.41	0. 30	2.11	2.44	0.34	2. 10
1	. 0	2. 32	0. 33	1. 99	2. 37	0.39	1. 98
	. 2	2. 15	0. 37	l. 78	2. 24	0.47	1, 77
1	. 4	1. 94	0. 43	1.51	2.08	O. 59	1. 49
1	. 6	1.71	0.49	1. 23	1.91	0.71	1. 20
	. 8	1.48	0.55	0.94	1.73	0. 83	0.90
1	. е	1.27	0.60	G. 67	1.57	0. 34	0. 53
1	. 2	1.11	0.64	0.47	l. 45	1. 03	0.42
2	_	1.01	0.67	0.34	1.37	1.08	0. 29
2	_	0.94	0.69	ე. 25	1. 32	l. l2	0. 20
2		0.91	0.69	0. 22	1.29	1. 13	0. 15
3		0. 90	C. 70	0. 20	1.28	1. 14	0. 15
_3	. 2	0.30	C. 70	0. 20	i. 28	1. 14	0. 15

[0085]

【表6】

蘇光量	鱼乡	<b>解露光</b>		7 1	/ <b>- 3</b> 光	
(logE)	G 漢度(C1)	IR連度(IR1g)	Gol	G濃度(G2)	(R濃度(192)	Gc2
0. 0	2. 36	0. 28	2. 08	2, 36	0. 28	2.08
0. 2	2. 36	0. 28	2.08	2.36	0.28	2.08
0.4	2_ 35	0.28	2.07	2.35	0. 29	2.07
0. 5	2, 32	0. 29	2 03	2. 33	C. 30	2.03
0.8	2. 24	0.30	1.94	2. 28	C. 34	1. 94
1. 0	2.13	0.32	1. 82	2, 20	C. 39	1.81
1. 2	1.98	0.34	l. 62	2. 08	0.48	1.61
1. 4	L 73	0.38	1.35	1. 93	0. 59	1. 34
1. 6	1. 49	C. 41	1.07	1.76	6.71	1. 05
1. 8	1. 24	0.45	0.79	1.59	0.83	0.76
2. C	1. 01	0.49	0. 52	1.43	0.94	0.49
2. 2	0. 84	0.51	0. 32	1.31	1. 03	0. 28
2. 4	0. 73	0. 53	0. 20	1. 24	:. 08	0. 15
2. 6	0. 65	0. 54	0.11	1. 18	i. 12	0.06
2. 6	0. 62	0. 55	0.08	1. 16	i. 14	0. 03
3. 0	0. 61	0. 55	0.06	1. 15	1. 14	0. 01
3. 2	0.61	0. 55	0.06	1. 15	1.14	0. 31

[0086]

【表7】

蒸光量	<b>6</b> 5	解露光		7	レー 幕 光	
(log6)	R達度(11)	lR濃度([Rir)	Rol	R漫变(R2)	IR濃度(IR2)	Ro2
0.0	2. 36	0. 27	2.09	2.36	0. 27	2.09
0. 2	2. 36	0. 27	2.09	2.36	0. 27	2.09
0. 4	<b>2.</b> 35	0. 27	2.08	2, 35	0. 29	2.08
0. 6	2. 32	0. 27	2.04	2. 33	0, 29	2.04
0.8	2. 23	0. 28	1.95	2. 28	0. 33	1.95
1. 0	2. 12	0. 29	1.83	2. 20	0. 38	1. 82
1. 2	1. 94	0. 31	1.63	2. 08	0.47	1.62
1.4	1. 70	0. 33	1.37	L 93	0. 58	1. 35
1.6	1. 44	0. 36	Ł. 09	L 76	0.70	1.06
1.8	1. 18	9. 38	0.80	L. 59	0.82	0.77
2. 0	0.94	C. 40	0. 54	1.43	0.93	0.50
2. 2	0. 76	0.42	0.34	1.31	1.02	0. 29
2. 4	0. 65	0.43	0. 22	1. 24	1. 07	0.16
2. 3	<b>0.</b> 56	0. 44	C. 13	1.18	1.11	0.07
2. 3	0. 53	0.44	0.0 <del>9</del>	1. 16	1. 13	0.04
3. 0	0. 52	0. 44	0.08	i. 15	1. :3	0.02
3. 2	0. 52	0. 44	0. 08	1. 15	l. 13	0.02

#### 【0087】 実施例3

本発明の感光材料を、通常の撮影用フィルム状に加工穿孔し、パトローネに詰めてカメラに装填した。日中の屋外で風景と人物を撮影し、撮影後のフィルムを、実施例2と同様に現像処理を行った。処理後のフィルム上に記録された画像情報を、実施例1で用いたものと同じフルターを用いてB、G、R、IRの4種の波長領域で走査して読みとり、読みとったB、G、R濃度からIR濃度を差し引いた後、その画像情報を富士写真フイルム社製PICTROGRAPHY3000でプリントした。 読みとったB、G、R情報をそのままプリントした場合に比べて、読みとったB、G、R濃度からIR濃度を差し引いた場合の

方が彩度の高い画像が得られた。

#### 【0088】実施例4

実施例2と同じ方法で作成した処理済感光材料を用い、 実施例2でIR濃度を読み取るのに用いた最大透過波長 900nmのフィルターの換わりに、最大透過波長38 0nm、半値幅20nmのバンドパスフィルターを用い てUV濃度を測定し、実施例2のIR1b、IR1g、 IR1r、IR2濃度の換わりに色分解フィルターを用いて露光した感光材料からはUV1b、UV1g、UV 1rを測定し、自色光を用いて露光した感光材料からは UV2を測定した。IR濃度の替わりにUV濃度を用いた場合でも、実施例2と同様の関係が得られた。

# 【0.089】 実施例 5

実施例3で用いた処理済み感光材料を上に記録された画像情報を、実施例4で用いたものと同じフルターを用いてB、G、R、UVの4種の波長領域で走査して読みとり、読みとったB、G、R濃度からUV濃度を差し引いた後、その画像情報に基づいて画像処理を行なった後、

富士写真フイルム社製 PICTROGRAPHY3000 でプリントした。 読みとったB、G、R 情報を用いてプリントした場合に比べて、読みとったB、G、R 濃度からU V 濃度を差し引いた情報を用いた場合の方が彩度の高い画像が得られた。

total soll soll soll

This Page Blank (uspto)